

DOPING DAN PASIVASI BAHAN SEMIKONDUKTOR $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ DENGAN ION IMPLANTASI H^+

536

Arya Rezavidi¹, Budiarto², Achmad Arslan²

¹ LSDE - BPPT - Serpong

² PPSM - BATAN - Serpong

ABSTRAK

DOPING DAN PASIVASI BAHAN SEMIKONDUKTOR $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ DENGAN ION IMPLANTASI H^+ . Kristal tunggal $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dengan tipe konduktivitas bahan n dan p telah berhasil diimplantasi dengan ion hydrogen yang diperkuat sebesar 40 keV (dosis 2×10^{15} to $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pada suhu kamar. Terlihat bahwa bagian permukaan pada sampel tipe -p CuInSe_2 terjadi perubahan konduktivitas setelah mengalami tembakan ion dengan dosis $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Teknik ion implantasi terbukti cukup ampuh dalam mengontrol perubahan permukaan bahan semikonduktor $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ secara lokal terhadap populasi cacat intrinsik dan pembuatan 'homojunction' serta lapisan yang diproduksi dapat dipakai dalam aplikasi divais photovoltaic.

ABSTRACT

DOPING AND PASSIVATION OF SEMICONDUCTOR MATERIAL $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ FOLLOWING H^+ ION IMPLANTATION. 40 keV hydrogen ions with doses 2×10^{15} to $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ have been implanted into single crystals of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ with n and p-type conductivities at room temperature. It has consistently been observed that the surfaces region of as grown p-type CuInSe_2 sample implanted with hydrogen change to n-type. The implantation technique appears to offer a measure of localized control over the effective intrinsic defect densities in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ and the shallow homojunctions and layers produced by implantation could find applications in photovoltaic devices.

PENDAHULUAN

Ion implantasi adalah memasukkan atom ke lapisan permukaan bahan padat dengan menembakkan ion ke permukaan bahan padat tersebut dalam range energi keV sampai MeV. Ide doping semikonduktor dengan teknik ion implantasi telah dipatenkan oleh Shockley dari Laboratorium Bell pada tahun 1954 [1]. Metoda ini sangat bermanfaat karena dapat dikontrol dan dapat diulang lagi prosesnya. Secara prinsip bekerjanya metoda ini adalah dengan melakukan 'scanning' berkas ion di atas permukaan sampel untuk mendapatkan distribusi 'dopant' yang uniform diseluruh bagian permukaan sampel. Jumlah 'impurity' yang dimasukkan dan menembus kedalam sampel tergantung pada dosis dan energi berkas yang dapat dikontrol secara tepat.

Sampai saat ini sangat sedikit publikasi yang berkaitan dengan efek ion implantasi terhadap karakteristik bahan semikonduktor $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, walaupun banyak peneliti percaya bahwa implantasi ion H^+ akan mengurangi rekombinasi di permukaan bahan ini. Perubahan fisis atau perubahan susunan atom akibat ion implantasi ini dalam banyak hal tidak benar-benar dimengerti oleh para peneliti saat ini. Suatu hipotesa menyatakan bahwa ion H^+ mem- pasivasi kekosongan atom akibat ketiadaan atom Cu ('Cu vacancies') di daerah dekat permukaan sampel. Hasil yang sangat penting dari percobaan ini adalah bukti bahwa

implantasi ion H^+ dapat merubah tipe konduktivitas bahan dari -p menjadi tipe -n untuk CuInSe_2 .

Selama ion implantasi berlangsung atom 'dopant' dipercepat ('accelerated') dan diarahkan kepermukaan sampel $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Atom ini mema-suki kisi kristal dan bertabrakan dengan atom-atom $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dan akhirnya sedikit demi sedikit kehilangan energinya sampai akhirnya berhenti pada suatu titik di kedalaman tertentu di dalam kisi kristal. Rata-rata kedalaman dapat dikontrol dengan mengatur percepatan atom. Dosis 'dopant' dapat ditentukan dengan memonitor arus ion selama proses ion implantasi berlangsung. Hal yang paling penting dalam proses ini adalah 'range' dan distribusi ion yang terimplantasi.

PERALATAN ION IMPLANTASI

Alat ion implantasi yang dipakai dalam percobaan ini adalah 'Lintott Series I Isotope Separator'. Mesin terdiri dari tiga unit sumber ion ('ion source'), pemokus berkas, dan ruang target. Ketiga unit tersebut divakum sampai tekanan 10^{-6} Torr dengan menggunakan sistem pompa difusi/ rotari. Sumber ion, dengan tegangan potensial yang tertentu, dikenal sebagai sumber tipe Freeman. Sumber ion ini terdiri dari filamen tungsten arus tinggi diletakkan pada sebuah titik pusat sebuah graphit yang terletak pada ruangan melengkung, dan

beda tegangan antara dinding ruangan dengan filamen panas adalah dibiarkan tetap ~ 100 V. Medan magnet yang sengaja ditimbulkan sejajar dengan filamen tungsten (diameter tangkai tungsten 2mm), secara bersamaan dengan medan magnet yang dihasilkan oleh filamen memberikan trayektori (arah) dan memperbesar kemungkinan terjadinya ionisasi. Ion yang diharapkan dihasilkan dari gas Hydrogen. Filamen diberi arus dari sumber arus 4 kV DC. Biasanya dengan arus sebesar 1 A sudah cukup menimbulkan berkas yang cukup kuat, walaupun tersedia sampai batas 3 A. Gas plasma yang memasuki ruangan telah terionisasi dan ion meninggalkan sumber (*source*) melalui celah berbentuk segiempat. Sumber dihubungkan dengan transformer isolasi 80 kV, sehingga tegangan sumber dapat dinaikkan sampai maksimum 40 kV. Pada saat operasi, tekanan diukur pada range 10^{-5} sampai 2×10^{-4} Torr.

Berkas yang diekstraksi dari sumber tidaklah murni, beberapa muatan, partikel poli-atom, serta *impurity* dengan masa yang hampir sama dengan masa Hydrogen juga ikut serta dan biasanya secara umum sangat tidak diharapkan. Untuk keperluan itu digunakan penganalisa masa elektromagnetik. Magnet penganalisa masa ini dapat membangkitkan fluks magnet uniform sebesar 11 kGaus selebar tabung 14 cm. Ini adalah magnet sektor 60° dengan berkas radius netral sepanjang 40 cm. Berkas ion biasanya setinggi 4 cm dari target dan lebarnya ≤ 2 mm. Uniformitas doping didapatkan dengan melakukan sapuan (*scanning*) berkas hanya dalam arah horizontal. Berkas digerakkan secara magnetik sepanjang target dengan menambahkan tegangan sinusoidal kecil di atas tegangan percepatan 40 kV. Modulasi kecepatan sinusoidal dari berkas yang terekstraksi kemudian dikonversikan melalui magnet penganalisa menjadi kecepatan sapuan horizontal. Ini kesemuanya diperlukan untuk mendapatkan hasil yang uniform.

Ruang target yang dipakai dalam implantasi adalah aluminium berbentuk struktur kubus dan mempunyai ruangan terpisah di sisinya yang dapat divakumkan dengan pompa rotari. Sistem seperti ini memungkinkan untuk membiarkan ruangan target dalam tekanan atmosfir pada saat peletakan sampel. Magnet permanen diletakkan di atas dan di bawah target memberikan medan magnet yang dapat mengembalikan elektron sekunder kembali ke target selama proses ion implantasi berlangsung. Di dalam ruang target ada blok tembaga yang dipasang pada baja stainless dingin yang dapat digunakan untuk cairan nitrogen dalam mendinginkan substrat yang panas. Sampel diletakkan di atas tembaga sesuai dengan arah berkas untuk mengurangi efek '*channeling*' selama proses ion implantasi. Substrat dipanaskan dan ditutup dengan tutup segiempat di depan target bila diperlukan, sehingga luasan yang tersapu oleh ion dapat ditentukan secara pasti.

PERCOBAAN

Sebelum percobaan sampel disiapkan dengan tahapan persiapan sebagai berikut:

- Beberapa sampel dari ingot yang berbeda dari senyawa kristal tunggal $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dipilih untuk percobaan ini.
- Sampel dipilih yang bebas retakan dan void. Pada percobaan ini dilakukan pengujian sampel untuk senyawa kristal tunggal $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dengan komposisi $x=0\%$, 5% , 20% , dan 25% .
- Sebelum dilakukan pengujian kristal tunggal quaterner $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ diperlukan persiapan. Cuplikan dipotong-potong berbentuk lempengan (*waf-fer*) kemudian dipoles dengan amplas kertas dari ukuran 2000 sampai dengan pasta ukuran 3 dan 1 mm serta pemolesan secara vibrasi dengan bubuk Aluminium Oksida berukuran 0,05 mm.
- Sampel kemudian dibersihkan dengan genklene untuk menghilangkan lemak yang biasanya dipakai untuk menempelkan wafer selama pemolesan berlangsung.
- Selanjutnya dilakukan proses etsa yaitu larutan 1% Bromine dalam alkohol selama 60 detik, atau larutan $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{CrO}_7$ selama 5 detik. Lalu dibersihkan dengan air deioniasi.
- Sampel kemudian dibagi menjadi 3 region (bagian) dengan menorehkan permukaannya. Setiap region menerima dosis ion implantasi berbeda. Region pertama sebagai region non-implantasi, dan dua region lainnya diimplantasi dengan H^+ dengan dosis berlainan. Ketika ion H^+ ditembakkan ke permukaan tertentu pada kristal, maka kedua region lainnya ditutup dengan pelat metal. Metode ini dipakai untuk memastikan bahwa karakteristik konduktifitas yang dihasilkan didapat dari sampel kristal yang sama sehingga memiliki nilai perbandingan yang dapat dipertanggungjawabkan.
- Setelah ion implantasi, sampel kemudian dianiling dalam vakum pada suhu 300°C , untuk mengaktivasi 'dopant' dan menghilangkan kerusakan permukaan.
- Sampel kemudian diukur fotokonduktifitasnya. Untuk keperluan ini dua buah kontak kecil diperlukan untuk setiap region dengan dosis implantasi berbeda. Kontak dibuat dengan mengevaporasi titik metal dipermukaannya, dengan menggunakan masker untuk menutupi permukaan lainnya. Evaporasi dilakukan dengan alat '*Thermal evaporator*' yang divakum pada tekanan 5×10^{-6} Torr dan metal untuk kontak diuapkan pada *boat* tungsten.
- Pasta perak kemudian dipakai untuk menempelkan kawat perak rambut pada kontak tersebut. Semua kontak dicek dengan '*curve tracer*' Tektronix 575 untuk dipastikan bahwa setiap kontak memiliki karakteristik '*ohmic*'. Kontak tidak dapat dipakai bila karakteristik tidak linier sampai dengan 5 mA.

Sampel dengan kawat perak dipasangkan pada *PC-board* dan kawat perak disolder pada terminalnya. Resistivitas sampel diukur dengan *Four point probe* dan spektrum fotokonduktifitasnya diukur pada panjang gelombang antara 700-1500 nm, berhubungan dengan energi 'photon' $h\nu = 0.8-1.8$ eV. Bandgap didapatkan dengan mem-plot $(ah\nu)^2$ terhadap 'photon' energi, $h\nu$. Plot grafik ini ditunjukkan pada Gambar 5 sampai dengan Gambar 8.

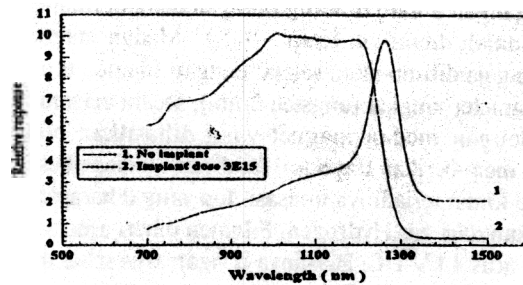
HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 sampai dengan 4 menunjukkan spektrum fotokonduktifitas yang didapat dari sampel tipe -p dari kristal tunggal CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ berturut-turut sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ . Hasil membuktikan bahwa setelah dosis $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, hanya CuInSe_2 menunjukkan respon perubahan terhadap energi 'photon' yang berhubungan dengan panjang gelombang 1300 nm. Tipe konduktifitas juga berubah dari tipe -p menjadi -n setelah ion implantasi. Hasil pengukuran resistivitas dan ion implantasi ditunjukkan pada Tabel 1.

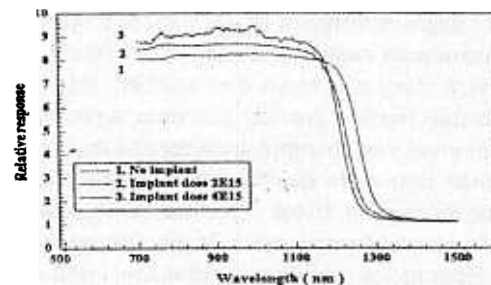
Spektrum fotokonduktifitas menunjukkan bahwa respon sebelum implantasi dari bahan kristal $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ lebih lebar dari pada CuInSe_2 . Tetapi bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}$ menunjukkan perubahan yang lebih kecil setelah implantasi H^+ sampai dosis $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Beberapa puncak kecil terlihat pada panjang gelombang sekitar 700 sampai 1200 nm. Ini mungkin berhubungan dengan ketidaksempurnaan struktur dan sedikit defiasi akibat tidak uniformnya bahan [2]. Sudut absorpsi (*absorption edge*) menunjukkan bentuk eksponensial untuk semua sampel. Bentuk ini dapat kemungkinan akibat medan listrik yang berhubungan dengan ionisasi 'impurity' dan ketidaksempurnaan struktural [3].

Plot $(ah\nu)^2$ terhadap $h\nu$ dipakai untuk menentukan bandgap dari sampel dengan mengekstrapolasikan bagian yang linier pada grafik. Hasilnya menunjukkan bahwa bandgap bahan ini sesuai dengan hasil yang telah dipublikasikan oleh Cizek dkk [4] dan Chu dkk. [5] sebagaimana ditabelkan pada Tabel 2 di bawah ini.

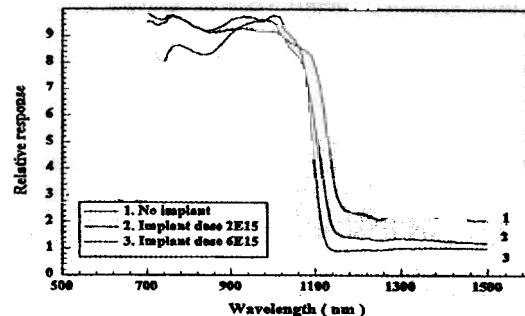
Bertambahnya bandgap dan resistivity paduan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ serta perubahan konduktifitas pada bahan CuInSe_2 setelah ion implantasi H^+ dapat diasosiasikan dengan beberapa kemungkinan atau faktor penyebab. Pada saat ini telah diketahui bahwa karakteristik elektrik dari bahan kristal $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sangat dipengaruhi oleh populasi dislokasi atom atau atom vakansi lainnya. Implantasi ion H^+ telah menyebabkan terisinya kekosongan atom ini dengan atom-atom H, sehingga secara pasti menambah besarnya resistivity bahan. Sebaliknya secara teoritis penempatan ion H^+ di dalam



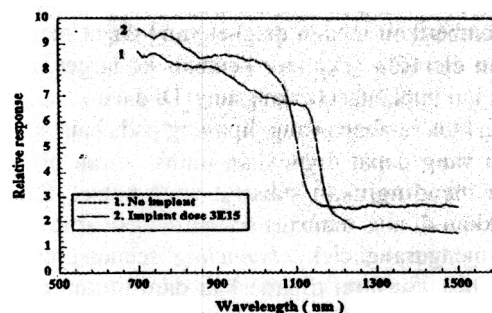
Gambar 1. Spektrum fotokonduktifitas dari kristal tunggal p- CuInSe_2 diukur pada suhu ruangan, sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ .



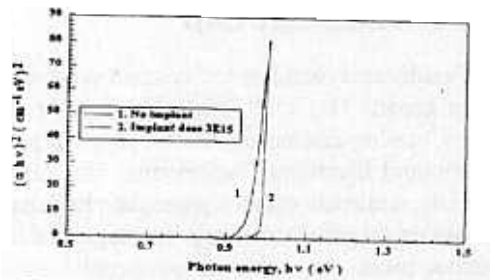
Gambar 2. Spektrum fotokonduktifitas dari kristal tunggal p- $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ diukur pada suhu ruangan, sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ .



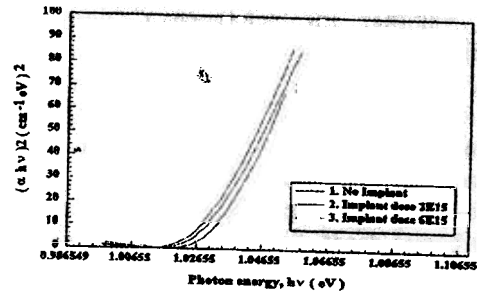
Gambar 3. Spektrum fotokonduktifitas dari kristal tunggal p- $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ diukur pada suhu ruangan, sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ .



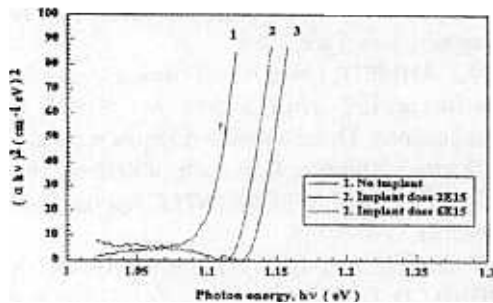
Gambar 4. Spektrum fotokonduktifitas dari kristal tunggal p- $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ diukur pada suhu ruangan, sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ .



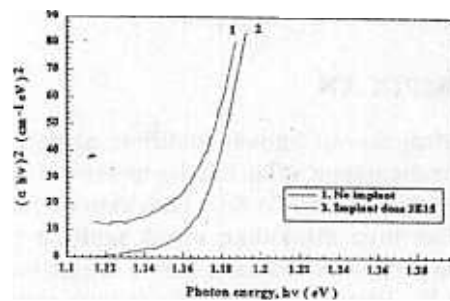
Gambar 5. Grafik $(\alpha h\nu)^2$ terhadap energi photon $h\nu$ untuk mengkalkulasi bandgap kristal tunggal p- CuInSe_2 sebelum dan sesudah ion



Gambar 6. Grafik $(\alpha h\nu)^2$ terhadap energi photon



Gambar 7. Grafik $(\alpha h\nu)^2$ terhadap energi photon $h\nu$ untuk mengkalkulasi bandgap kristal tunggal p- $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ .



Gambar 8. Grafik $(\alpha h\nu)^2$ terhadap energi photon $h\nu$ untuk mengkalkulasi bandgap kristal tunggal p- $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ sebelum dan sesudah ion implantasi H^+ .

Tabel Data sampel sebelum dan sesudah ion implantasi

Sampel	Sebelum ion implantasi		Sesudah ion implantasi Dengan dosis $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	
	Tipe konduktifitas	Resistivitas ($\Omega\text{-cm}$)	Tipe konduktifitas	Resistivitas ($\Omega\text{-cm}$)
CuInSe_2	p	0,43	-	-
$\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$	p	0,05	P	0,46
$\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	p	0,04	P	0,04
$\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$	p	0,02	-	-

Sampel	Sesudah ion implantasi Dengan dosis $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$		Sesudah ion implantasi Dengan dosis $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	
	Tipe konduktifitas	Resistivitas ($\Omega\text{-cm}$)	Tipe konduktifitas	Resistivitas ($\Omega\text{-cm}$)
CuInSe_2	n	1,06	-	-
$\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$	p	-	p	8,15
$\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	p	-	p	0,05
$\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$	p	0,08	-	-

Tabel 2. Bandgap energi untuk $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Sampel	Bandgap sebelum ion implantasi (eV)	Bandgap setelah ion implantasi (eV), dengan dosis ion		
		$2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
CuInSe_2	0,96	-	0,98	-
$\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$	1,024	1,026	-	1,03
$\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	1,095	1,12	-	1,13
$\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$	1,16	-	1,168	-

atom vakansi ini seharusnya menyebabkan berkurangnya bandgap karena ion-ion ini akan menempatkan dirinya pada pusat-pusat rekombinasi yang letaknya berada di antara pita valensi dan pita konduksi. Dengan demikian akhirnya akan mempersempit bandgap. Namun demikian dalam percobaan ini terjadi fenomena yang sebaliknya yang masih belum dapat dijelaskan penyebabnya. Sangat sedikit sekali literatur yang menjelaskan karakteristik bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ini menyebabkan peneliti mengalami kesulitan untuk mencari referensinya. Untuk hal ini perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan melakukan analisa dengan menggunakan SEM/ TEM terhadap bahan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ini.

KESIMPULAN

Pengukuran fotokonduktifitas dapat dipakai untuk menentukan nilai band-gap sampel paduan CuInSe_2 dan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Pengukuran fotokonduktifitas juga dilakukan untuk melihat respon terhadap perubahan spektrum cahaya setelah implan-tasi ion H^+ . Bertambahnya band-gap serta resistivitas bahan sampel paduan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, serta perubahan konduktivitas setelah implantasi ion H^+ diasosiasikan berhubungan dengan beberapa faktor. Salah satu kemungkinan tersebut adalah bahwa ion H^+ mengisi kekosongan atom pada state akseptor Cu vacancy. Secara teoritis dengan mengisi state akseptor Cu vacancy seharusnya membawa pengaruh pada mengecil-nya bandgap, namun oleh sebab yang belum dapat dijelaskan yang terjadi adalah fenomena sebaliknya.

Sedangkan bertambahnya resistivitas bahan dapat dijelaskan secara teoritis bahwa dengan terisinya kekosongan atom (atomic vacancies) oleh ion H^+ , dengan sendirinya mobilitas elektron makin berkurang. Ini menyebabkan bertambahnya resistivitas bahan.

Masih banyaknya fenomena yang belum dapat diterangkan secara teoritis dalam penelitian ini secara pasti masih membuka kesempatan untuk penelitian lanjutan terhadap bahan ini, terutama penelitian terhadap mikrostrukturnya dengan menggunakan SEM atau TEM

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada Dr. R D Tomlinson dan Dr. Mike Yakushev, masing-masing adalah staf pengajar jurusan Electronic and Electrical Engineering, University of Salford, UK, dan rekan-rekan sejawat yang telah banyak membantu dalam penelitian dan penulisan makalah ini. Dan semua pihak yang tidak sempat penulis sebutkan satu persatu.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. S M SZE, *VLSI Technology*, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1988.
- [2]. EJAZ AHMED, *Growth and Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films for Solar Cell Applications*, Thesis submitted for the requirement of Doctor Phillosophy, University of Salford, 1995
- [3]. D REDFIELD, M AFROMOWITZ, *Applied Physics Letter*, **11**, (1967), 138.
- [4]. T. F. CISZEK, R BACEWICZ, J. R. DURRANT, S. K. DEBB, D DUNLAVY, *Crystal Growth and Photoelectrical Properties of $\text{CuAg}_{1-x}\text{InSe}_2$ and $\text{CuIn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ Solid Solutions*, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New York, 1987, 1448-1453.
- [5]. J W CHU, A J DONOHOO, D HANEMAN, *Properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, Solar Energy Materials and Solar Cells*, **25**, (1992), 87.